

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-199958  
(P2000-199958A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	
7/039	5 0 1	7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-252685  
(22) 出願日 平成11年9月7日 (1999.9.7)  
(31) 優先権主張番号 特願平10-255356  
(32) 優先日 平成10年9月9日 (1998.9.9)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平10-315990  
(32) 優先日 平成10年11月6日 (1998.11.6)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 富川 真佐夫  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 岡本 尚代  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 吉田 智之  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

## (57) 【要約】

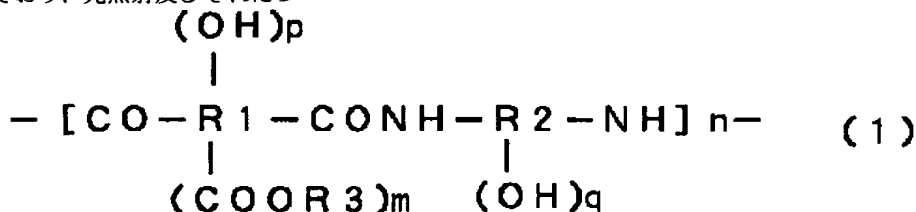
【課題】 アルカリ現像可能で高感度な感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 構造単位間の結合が一般式 (1) で表されるような構造単位を主成分とするポリマーと

(b) 光酸発生剤を含有しており、光照射及びそれにつ

づく現像によってパターン形成可能であり、上記ポリマー1g中に含まれる全カルボキシル基が、0.02mm<sup>2</sup>以上2.0mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】



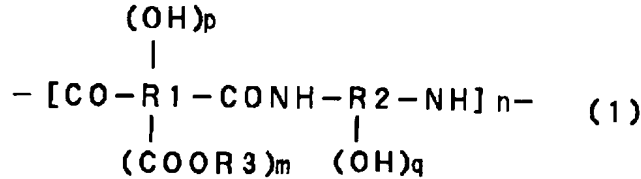
(R<sub>1</sub>は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価から8価の有機基、R<sub>2</sub>は、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、R<sub>3</sub>は水素、または炭素数1から20までの有機基を示し、すべて水素であ

ることはない。nは3から100000までの整数、mは1または2、p、qは0から4までの整数を示し、かつp+q>0である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 構造単位間の結合が一般式 (1) で表されるような構造単位を主成分とするポリマーと

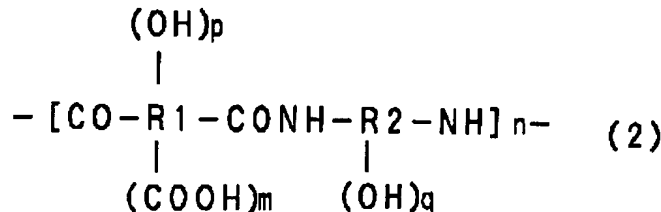
(b) 光酸発生剤を含有しており、光照射及びそれに基づく現像によってパターン形成可能であり、上記ポリマ



(R1 は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 3 価から 8 価の有機基、R2 は、少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 6 価の有機基、R3 は水素、または炭素数 1 から 20 までの有機基を示し、すべて水素であることはない。n は 3 から 100000 までの整数、m は 1 または 2、p、q は 0 から 4 までの整数を示し、かつ  $p+q>0$  である。)

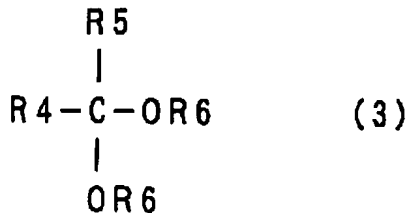
【請求項 2】 上記光酸発生剤がキノンジアジド化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記一般式 (1) で表されるポリマーのカルボキシル基の一部がイミド化しており、そのイミド化の割合 (イミド化率) が 1% 以上 50% 以下であること

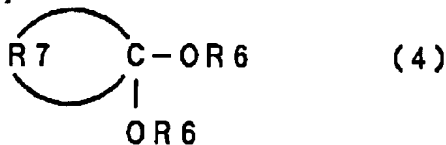


(R1 は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 3 価から 8 価の有機基、R2 は、少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 6 価の有機基である。n は 3 から 100000 までの整数であり、m は 1 または 2、p、q は 0 から 4 までの整数、かつ  $p+q>0$  である。)

【化 3】



【化 4】



(R4 は水素原子または炭素数 1 以上の 1 価の有機基を示し、R5 は水素原子または炭素数 1 以上の 1 価の有機基、含窒素有機基、含酸素有機基のいずれかを示し、R6 は炭素数 1 以上の 1 価の有機基を示し、R7 は炭素数

1 g 中に含まれる全カルボキシル基が、0.02 mmol 以上 2.0 mmol 以下であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化 1】

を特徴とする請求項 1 または 2 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 上記一般式 (1) で表されるポリマーの 365 nm における吸光度が膜厚 1 μm あたり 0.1 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 一般式 (2) で表される構造単位を主成分とするポリマーを一般式 (3) および/または一般式 (4) で表される化合物でエステル化处理することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 2】

1 以上の 2 価の環状有機基、含窒素有機基、含酸素有機基のいずれかを示す。)

【請求項 6】 一般式 (3) および/または一般式 (4) で表される化合物が、N、N-ジメチルホルムアミドジアルキルアセタールであることを特徴とする請求項 5 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】 一般式 (2) で表される構造単位を主成分とするポリマーを一般式 (5) で表される化合物でエステル化处理することを特徴とする請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 5】



(R8 は炭素数 1 以上の 1 価の有機基を示す。)

【請求項 8】 一般式 (5) で表される化合物が、シクロヘキシルビニルエーテルであることを特徴とする請求項 5 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 9】 一般式 (2) で表される構造単位を主成分とするポリマーを、一般式 (3)、(4) および (5) で表される化合物および酸触媒でエステル化处理することを特徴とする請求項 7 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子等の層間絶縁膜、バッファコート膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜などに利用でき、化学線で露光することにより露光した部分がアルカリ水溶液に溶解してパターンを形成できる感光性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜としてポリイミドをはじめとする耐熱性樹脂が広く利用されている。ポリイミドを表面保護膜、層間絶縁膜などとして使用する場合には、スルーホール形成などの目的でポリイミド膜をパターン加工する必要がある。たとえば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の溶液を基板に塗布し、熱処理によってポリイミドに変換した後、そのポリイミド膜上にポジ型のフォトリソのレリーフパターンを形成し、これをマスクにしてヒドラジン系エッチング剤によってポリイミド膜を選択的にエッチングすることによって、パターン加工される。しかし、上記のポリイミドのパターン化では、フォトリソの塗布や剥離などの工程が含まれるためにプロセスが複雑である。さらに、サイドエッチのために寸法精度が低下するという問題があった。これらの理由から、耐熱性樹脂、または熱処理などによって耐熱樹脂に変換可能な前駆体であって、さらに、それ自身がパターン加工可能な感光性樹脂組成物が検討されてきた。

【0003】感光性樹脂組成物はパッシベーション膜のパターン形成に適応可能なパターン精度を有するため、まずパターン形成前のパッシベーション膜上に感光性樹脂組成物のパターン加工、キュアを実施し、つぎにこのパターンをマスクにして下地のパッシベーション膜のドライエッチを行う方法が検討されている（一括開孔法）。この方法によればパッシベーション膜のパターン形成に要していたプロセスを省略することができ、コストダウンにつながる。

【0004】感光性樹脂組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板に塗布乾燥し、マスクを介して活性光線を照射する。露光した部分が現像によって残るネガ型の感光性樹脂組成物としては、ポリアミド酸に化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合およびアミノ基又はその四級化塩を添加したもの（特公昭59-52822号公報）、ポリアミド酸にアクリルアミド類を添加したもの（特開平3-170555号公報）、炭素-炭素二重結合基を有するポリイミド前駆体と、特定のオキシム化合物と、増感剤を含有したもの（特開昭61-118423号公報）などが知られている。しかし、従来のポジ型フォトリソを使用した非感光性樹脂組成物のパターン加工プロセスから、ネガ型感光性樹脂組成物を使用するプロセスに切り替える場合には、露光装置のマスクの変更や現像設備の変更などが必要とな

る問題があった。また、これらのネガ型感光性樹脂組成物は現像に有機溶媒が使用されるが、環境汚染防止や作業環境改善の観点から、有機系現像液に代わり、水系現像液で現像できる感光材料が望まれていた。これらの理由からアルカリ現像可能なポジ型感光性樹脂組成物が検討されている。

【0005】露光した部分がアルカリ水溶液による現像により溶解するポジ型の感光性樹脂組成物としては、 $\alpha$ -ニトロベンジル基をエステル結合によって導入したポリイミド前駆体（特開昭60-37550号公報）、ポリアミド酸エステルに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したもの（特開平2-181149号公報）、フェノール性水酸基を有するポリアミド酸あるいはポリアミド酸エステルに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したもの（特開平3-115461号公報）、フェノール性水酸基を有するポリイミドに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したもの（特開平3-177455号公報）、ポリヒドロキシアミドに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したもの（特公平1-46862号公報）などが知られている。

【0006】しかし、 $\alpha$ -ニトロベンジル基をエステル結合によって導入したポリイミド前駆体は、感光する波長が主に300nm以下であること、感度が低い点に問題があった。ポリアミド酸エステルに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したものは、アルカリ現像液に対する溶解速度が小さいために、感度が低い点、現像時間が長い点に問題があった。フェノール性水酸基を有するポリアミド酸に $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したものは、アルカリ現像液に対する溶解性が大きすぎるために、希薄な現像液にしか適用できない点、未露光部が現像液によって膨潤するために、微細なパターン加工が困難である点に問題があった。フェノール性水酸基を有するポリアミド酸あるいはポリイミドに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したものは、アルカリ現像液に対する溶解速度は改良されたが、さらに溶解速度を調節することが困難である点に問題があった。ポリヒドロキシアミドに $\alpha$ -キノンジアジド化合物を混合したものの、アルカリ現像液に対する溶解速度は改良されたが、さらに溶解速度を調節するためにはポリマー組成の変更が必要である点に問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ水溶液による短時間での現像が可能であり、かつ透明性が高く、高感度の感光性樹脂組成物を提供することである。

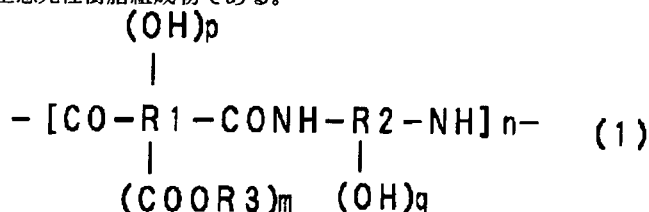
## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は（a）構造単位間の結合が一般式（1）で表されるような構造単位を主成分とするポリマーと（b）光酸発生剤を含有しており、光照射及びそれにつづく現像によってパターン形成

可能であり、上記ポリマー1g中に含まれる全カルボキシル基が、0.02mmol以上2.0mmol以下であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

【0009】

【化6】



【0010】(R1は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価から8価の有機基、R2は、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、R3は水素、または炭素数1から20までの有機基を示し、すべて水素であることはない。nは3から10000までの整数、mは1または2、p、qは0から4までの整数を示し、かつp+q>0である。)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、一般式(1)で表されるポリマーは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。上記一般式

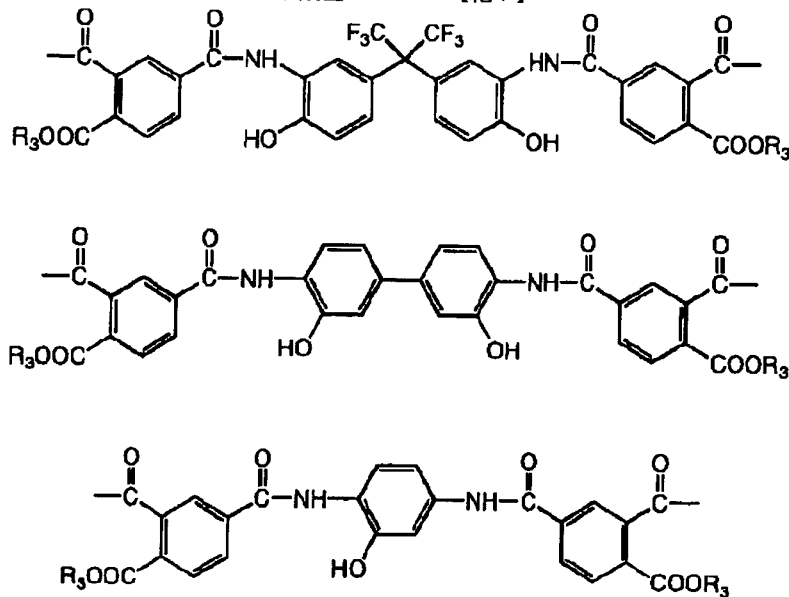
(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーは、水酸基を有することが好ましい。この場合、この水酸基の

存在のために、アルカリ水溶液に対する溶解性が水酸基を有さないポリアミド酸よりも良好になる。特に、水酸基の中でもフェノール性水酸基がアルカリ水溶液に対する溶解性の観点より好ましい。

【0012】一般式(1)中、R1を構成する残基は酸の構造成分を表しており、この酸成分は芳香族環を含有し、かつ、水酸基を1個から4個有した、炭素数2～60の3価から8価の基が好ましい。R1が水酸基を含まない場合、R2成分が水酸基を1個から4個含むことが望ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような例として、下記に示すような構造のものがあげられるが、本発明はこれに限定されない。

【0013】

【化7】



【0014】また、R1を含む残基として、水酸基を有していないテトラカルボン酸、トリカルボン酸、ジカルボン酸を使用することもできる。これらの例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビスフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸など

の脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、トリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸などの芳香族トリカルボン酸などを挙げることができる。

【0015】一般式(1)中、R2を構成する残基はジアミンの構造成分を表している。この中で、R2の好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有し、かつ、水酸基を1個から4個有するものが好ましい。R2が水酸基を含まない場合、R1成分が水酸基

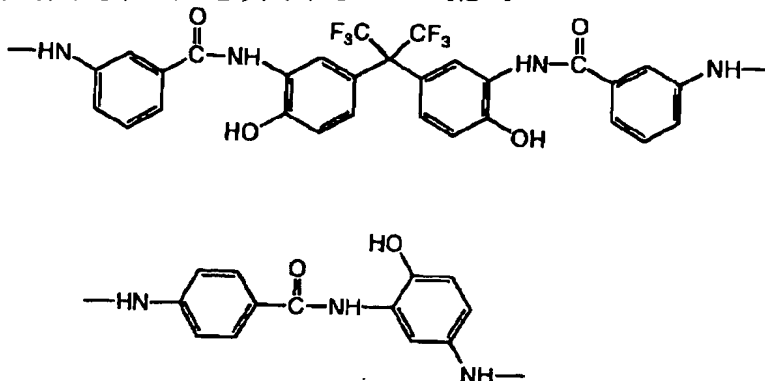
を1個から4個含むことが望ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。

【0016】具体的な例としてはビス(アミノヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒ

ドロキシジアミノピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンゼンなどの化合物や下記に示すような構造のものがあげられる。

【0017】

【化8】



【0018】また、一般式(1)のR<sub>2</sub>を含む残基として水酸基を含まないジアミンを使用することもできる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。これらのジアミン化合物は、単独又は2種以上を組み合わせ使用される。これらは、ジアミン成分の40モル%以下の使用が好ましい。40モル%以上共重合すると得られるポリマーの耐熱性が低下する。

【0019】基板との接着性を向上させる目的で、耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有するジアミン化合物を使用することもできる。シロキサン構造を有するジアミン化合物としては、例えば、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン等が使用される。

【0020】一般式(1)のR<sub>3</sub>は水素、あるいは炭素数1~20の有機基を表している。R<sub>3</sub>の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。得られる感光性樹脂溶液の安定性からはR<sub>3</sub>は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より見ると水素が好ましい。つまり、R<sub>3</sub>はすべて水素であることやすべて有機基であることは好ましくない。このR<sub>3</sub>の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有した感光性樹脂組成物を得ることが出来る。このことからポリマー中のカルボキシル基はポリマー1g中に0.

02mmol以上2.0mmol以下含まれることが好ましい。より好ましくは0.05mmol以上1.5mmol以下である。0.02mmolより小さいと現像液に対する溶解性が小さくなりすぎ、2.0mmolより大きいと露光部及び未露光部の溶解速度の差がつきにくくなる。mは1または2をあらわしており、p、qは0から4までの整数でかつp+q>0である。pが5以上になると、得られる耐熱性樹脂膜の特性が低下する。

【0021】また、カルボキシル基の一部をイミド化することによって残存カルボキシル基の量を調節することも可能である。イミド化の方法としては、イミド化できれば公知の方法を用いても特に構わない。このときのイミド化の割合は1%以上50%以下が好ましい。イミド化率が50%を超えると露光に使用する化学線でのポリマーの吸収が大きくなり、感度が低下する。

【0022】一般式(1)で表されるポリマーは露光する化学線に対してできるだけ透明であることが望ましい。そのため、365nmにおけるポリマーの吸光度は1μmあたり0.1以下であることが好ましい。より好ましくは0.08以下である。0.1を超えると365nmの化学線での露光に対する感度が低下する。

【0023】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、一般式(1)で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式(1)で表される構造単位を90モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理膜によって得られるポリイミド系ポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0024】本発明の一般式(2)で表される構造単位を主成分とするポリマーは公知の方法により合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸2無水物とジアミン化合物を反応させる方法(C. E. Sroogら、

Journal Polymer Science誌、Part A-3、1373 (1965)) などで合成することができる。

【0025】一般式(1)で表されるポリマーは一般式(2)で表されるポリマー中のカルボキシル基を一般式(3)や一般式(4)で表されるアセタールまたはケタール化合物によってエステル化処理することで得ることができる。

【0026】また、一般式(1)で表されるポリマーは一般式(2)で表されるポリマー中のカルボキシル基を一般式(5)で表されるビニルエーテル化合物、またはビニルエーテル化合物と酸触媒によってエステル化処理することで得ることができる。

【0027】一般式(3)のR4は水素原子または炭素数1以上の1価の有機基を示し、R5は水素原子または炭素数1以上の1価の有機基、含窒素有機基、含酸素有機基のいずれかを示し、一般式(3)や一般式(4)のR6は炭素数1以上の1価の有機基を示し、R7は炭素数1以上の2価の有機基、含窒素有機基、含酸素有機基のいずれかを示す。具体的には、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジブチルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジペンジルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドビス[2-(トリメチルシリル)エチル]アセタール、N、N-ジメチルアセトアミドジエチルアセタール、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチル、オルト安息香酸トリメチル、オルト安息香酸トリエチル、1,3-ジメチルイミドゾリジノンジアルキルアセタール、炭酸エチレンジアルキルアセタール、炭酸プロピレンジアルキルアセタール、γ-ブチロラクトンジアルキルアセタール等が挙げられ、好ましくはN、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジブチルアセタール、N、N-ジメチルホルムアミドジペンジルアセタール、N-メチル-2-ピロリドンジメチルアセタール、N-メチル-2-ピロリドンジエチルアセタール、γ-ブチロラクトンジメチルアセタール、γ-ブチロラクトンジエチルアセタールである。

【0028】一般式(5)のR8は炭素数1以上の1価の有機基を示す。具体的には、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、tert-ブチ

ルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテルが用いられる。

【0029】一般式(2)で表されるポリマーの一般式(3)または一般式(4)で表される化合物によるエステル化処理、または一般式(5)で表される化合物によるエステル化処理の際、副反応としてイミド化反応も進行するが、エステル化反応に対するイミド化反応の割合は、反応条件の選択、すなわち、反応溶媒や反応温度等を選択することによって抑えることが可能である。

【0030】一般式(2)で表されるポリマーの一般式(3)または一般式(4)で表される化合物によるエステル化処理に対する反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミドゾリジノン、ヘキサメチルホスホロアミド、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドがより好ましい。エステル化反応温度は、0℃から150℃の範囲であり、好ましくは20℃から100℃であり、より好ましくは30℃から80℃である。反応温度が0℃よりも低いと、反応が完結するまでの時間が長くなり実用的でなくなる。また、反応温度が150℃を超えるとイミド化反応の割合が高くなり、ポリマーの透明性が低下したり、ゲル成分が発生するなど問題が生じやすい。一般式(3)または一般式(4)で表される化合物によるエステル化処理では、反応を促進する目的で、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの酸、トリエチルアミン、ピリジンなどの塩基を0.01から10モル%の範囲で使用することもできる。

【0031】一般式(2)で表されるポリマーの一般式(3)や一般式(4)で表される化合物によるエステル化処理は、一般式(2)を有機溶剤に溶解した溶液に一般式(3)や一般式(4)で表される化合物を混合攪拌することによって実施される。一般式(2)のポリマーの合成時に使用する溶剤と該ポリマーを、一般式(3)や一般式(4)で表される化合物でエステル化処理するときの溶剤が共通の場合には、重合後の溶液に一般式(3)や一般式(4)で表される化合物を混合攪拌することによって処理が実施できる。

【0032】一般式(2)で表されるポリマーを、一般式(5)で表される化合物、または一般式(5)で表される化合物と酸触媒によるエステル化処理の際、副反応としてビニルエーテルのカチオン重合も進行するが、エステル化反応に対するカチオン重合反応の割合は、ビニルエーテルや酸触媒の選択、反応条件の選択、すなわち、反応溶媒や反応温度等を選択することによって抑制することができる。

【0033】一般式(2)で表されるポリマーを、一般

式(5)で表される化合物、または一般式(5)で表される化合物と酸触媒によるエステル化処理の反応を選択的に促進することを目的として、カルボキシル基に対して0.01~10モル%の範囲で酸触媒を使用することができる。酸触媒の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、シュウ酸などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、pKa値が大きいリン酸、シュウ酸が用いられる。これはpKa値が高い酸触媒ほど求核性の高いカウンターアニオンを生成し、カチオン重合反応を抑制するためと考えられる。また、これら以外にトリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類を反応促進触媒として使用することも出来る。

【0034】一般式(2)で表されるポリマーを、一般式(5)で表される化合物、または一般式(5)で表される化合物と酸触媒によるエステル化処理の反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミドゾリジノン、ヘキサメチルホスホリアミド、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドがより好ましい。反応温度は、-10℃から80℃の範囲であり、好ましくは0℃から40℃であり、より好ましくは10℃から30℃である。反応温度が-10℃よりも低いと、反応が完結するまでの時間が長くなり実用的でなくなる。また、反応温度が80℃を超えるとビニルエーテルのカチオン重合化反応の割合が高くなり、ポリマーの透明性の低下、ゲル成分の発生、キュア膜物性の低下するなどの問題が生じやすい。

【0035】一般式(2)で表されるポリマーの一般式(5)で表される化合物、または一般式(5)で表される化合物と酸触媒によるエステル化処理は、一般式(2)を有機溶剤に溶解した溶液に一般式(5)で表される化合物や、酸触媒を混合攪拌することによって実施される。一般式(2)で表されるポリマーの合成時に使用する溶剤と、該ポリマーをエステル化処理するときの溶剤が共通の場合には、重合後の溶液に一般式(5)で表される化合物や、酸触媒を混合攪拌することによって処理が実施できる。

【0036】本発明で用いる光酸発生剤としては、ジアゾニウム塩、ジアゾキノンスルホン酸アミド、ジアゾキノンスルホン酸エステル、ジアゾキノンスルホン酸塩、ニトロベンジルエステル、オニウム塩、ハロゲン化物、ハロゲン化イソシアネート、ハロゲン化トリアジン、ビスアリールスルホニルジアゾメタン、ジスルホン等の光照射により分解し酸を発生する化合物があげられる。特にo-キノンジアジド化合物は未露光部の水溶性を抑制する効果を有するために望ましい。このような化合物としては、1,2-ベンゾキノ-2-アジド-4-スル

ホン酸エステル又はスルホン酸アミド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド等がある。これらは、例えば、1,2-ベンゾキノ-2-アジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等のo-キノンジアジドスルホニルクロリド類とポリヒドロキシ化合物又はポリアミン化合物を脱塩酸触媒の存在下で縮合反応することによって得ることができる。

【0037】ポリヒドロキシ化合物としては、ヒドロキノ-、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル等が挙げられる。

【0038】ポリアミン化合物としては、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0039】また、ポリヒドロキシポリアミン化合物としては、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン等が挙げられる。

【0040】o-キノンジアジド化合物は、一般式(1)で表されるポリマー100重量部に対して好ましくは5から100重量部、より好ましくは10から40重量部の範囲で配合される。配合量が5重量部未満では十分な感度が得られず、また、100重量部を超えると樹脂組成物の耐熱性が低下する可能性がある。

【0041】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、一般式(2)で表されるポリマーを一般式(3)および一般式(4)で、または一般式(5)および酸触媒で表される化合物でエステル化処理することで得られる一般式

(1)で表されるポリマーと、光酸発生剤を溶剤に溶解して、溶液状態で使用することが好ましい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミドゾリジノン、ヘキサメチルホスホリアミド、γ-ブチロラクトン等の非

プロトン性極性溶剤が単独又は2種以上併用して使用される。

【0042】また、必要に応じて上記、感光性前駆体組成物と基板との塗布性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、2酸化ケイ素、2酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0043】さらにシリコンウェハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性樹脂組成物のワニスに0.5から10重量部添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。

【0044】ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量部添加する。

【0045】基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量部溶解させた溶液をスピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。

【0046】次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて耐熱性樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0047】本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウェハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1から150 $\mu\text{m}$ になるように塗布される。

【0048】次に感光性樹脂組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂組成物皮膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃から150℃の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0049】次に、この皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用い

るのが好ましい。

【0050】耐熱性樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、炭酸ガス、塩酸、酢酸などの酸などを水に加えてリンス処理をしても良い。

【0051】現像後、200℃から500℃の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130℃、200℃、350℃で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0052】本発明による感光性樹脂組成物により形成した耐熱性樹脂皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【0053】

【実施例】以下発明をより詳細に説明するために、実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

特性の測定方法

膜厚の測定

大日本スクリーン製造社製ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率1.64で測定を行った。

【0054】吸光度の測定

ポリマー溶液を5cm $\times$ 5cm、厚み1.2mmのガラス基板(松浪ガラス製)にブリーク後の膜厚がおよそ10 $\mu\text{m}$ となるように塗布、120℃で3分間ホットブ



レート（大日本スクリーン製SCW-636）でプリベークした。島津製作所製UV-240を使用してこの膜の365nmの吸光度を測定し、実際の膜厚で除することで膜厚1μmあたりの吸光度を求めた。

#### 【0055】イミド化率の測定

ポリマー溶液を4インチシリコンウェハにプリベーク後の膜厚がおおよそ7μmとなるように塗布、120℃で3分間ホットプレート（大日本スクリーン製SCW-636）でプリベークした。まず、ポリマー溶液を塗布していない4インチシリコンウェハをリファレンスとしてバックグランド測定を行った。続いて、この膜の熱硬化前後の赤外線吸収スペクトルを堀場製作所製FT-720を用いて測定した。その後、光洋リンドバーク社製イナートオープンINH-21CDを用いて、200℃で30分の熱処理後、350℃に1時間かけて昇温し、350℃で1時間熱処理を行い、完全にイミド化を行った。この試料の赤外線吸収スペクトルを測定し、キュアイミド化処理前後におけるイミド結合由来のC-N伸縮振動のピーク（1380cm<sup>-1</sup>）の比よりイミド化率を求めた。すなわち、350℃処理前の1380cm<sup>-1</sup>のピーク値をA、350℃処理後試料の1380cm<sup>-1</sup>のピーク値をBとすると、イミド化率Iは、 $I = A/B \times 100$ と表される。

#### 【0056】残存カルボキシル基濃度の測定（ポリマー中カルボキシル基の定量）

ポリマー溶液を純水に滴下してポリマーを沈殿させ、80℃で48時間減圧乾燥させた。乾燥ポリマー0.5gを40mlのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、10mlのメタノールに溶解し、柴田科学器械工学製F702型を使用して1/10規定のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶液でポリマー中の遊離カルボキシル基を滴定して含有量を求めた。ポリマー1gあたりのカルボキシル基は、この滴定で中和点にまで要する1/10規定のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶液をxmlとすると、この中和で必要なテトラブチルアンモニウムヒドロキシドのモル量を求めると、 $x/10\text{mmol}$ となる。このモル量は、ポリマー0.5gあたりのカルボキシル基量に等しいので、ポリマー1gあたりのカルボキシル基は0.5で除することで得られるので、 $x/10/0.5$ 、すなわち、 $x/5\text{ (mmol)}$ となる。

#### 【0057】残存ナトリウム、カリウム、鉄イオン量の

#### 測定

乾燥させた試料2gを計り、NMP25ml希釈した溶液を日立製作所製Z8000 Zeeman原子吸光度計を用いて測定した。濃度の校正は、各イオンの標準濃度液を用いた。これらの金属イオンが10ppm以上になると、コーティング剤として使用した際、腐食の恐れがあり問題になる。

#### 【0058】残存塩素イオン濃度の測定

乾燥させた試料100mgを計り、水20mlに分散させ、超音波洗浄機（BRANAON社製B20H）を用いて2時間超音波を加え、塩素イオンを抽出した。これを堀場製作所製イオンメーターN-8Mを用い、塩素イオン電極（堀場製作所製8002）にて測定した。塩素イオンの濃度の校正は、濃度既知の塩化カリウム水溶液を用いた。塩素イオンが30ppm以上となるとコーティング剤などとして使用すると、腐食の恐れがあり問題になる。

#### 【0059】解像度

シリコンウェハ上に形成したプリベーク膜を様々な幅を持つマスクを通して露光し、現像したときに、現像後の露光部分のパターンが完全に溶解している最小幅をもって解像度とした。従って、その幅が小さくなるほど、より緻密なパターンを得ることができ、解像度は良好であるという判断ができる。

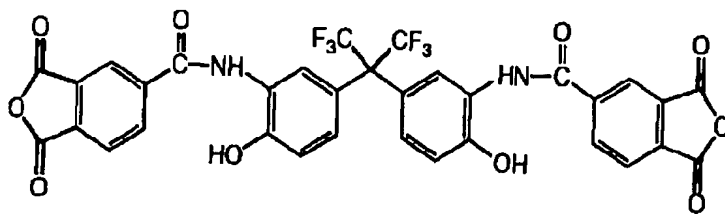
#### 【0060】合成例1 ヒドロキシル基含有酸無水物の合成

乾燥窒素気流下、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHF）18.3g（0.05mol）とアリルグリシジルエーテル34.2g（0.3mol）をガンマブチロラクトン（GBL）100gに溶解させ、-15℃に冷却した。ここにGBL50gに溶解させた無水トリメリット酸クロリド22.1g（0.11mol）を反応液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃で4時間反応させた。

【0061】この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン1lに投入して酸無水物を得た。これを下記に示す。得られた物質は350℃までに明確な融点が見られなかった。

#### 【0062】

#### 【化9】

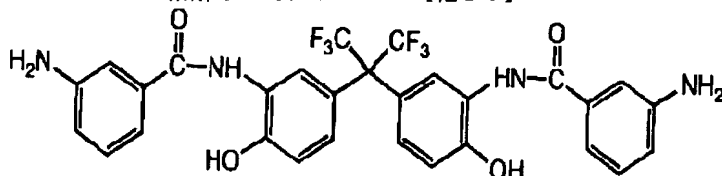


#### 【0063】合成例2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物（1）の合成

BAHF18.3g（0.05mol）をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g（0.3mol）

1) に溶解させ、 $-15^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド20.4g (0.11mol) をアセトン100ml に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、 $-15^{\circ}\text{C}$  で4時間反応させ、その後室温に戻した。溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた固体をテトラヒドロフランとエタノールの溶液で再結晶した。

【0064】再結晶して集めた固体をエタノール100ml とテトラヒドロフラン300ml に溶解させて、5



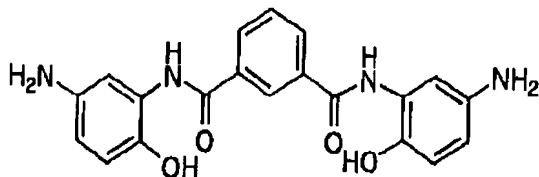
【0066】合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン (2) の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール30.8g (0.2mol) をアセトン200ml、プロピレンオキシド60g (0.68mol) に溶解させ、 $-15^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド22.4g (0.11mol) をアセトン200ml に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、 $-15^{\circ}\text{C}$  で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0067】乾燥させた沈殿30gと5%パラジウム-炭素3gを500mlのオートクレーブにメチルセロソルブ400mlとともに加えた。ここに水素にて内圧が8kgf/cm<sup>2</sup>となるように加圧し、 $80^{\circ}\text{C}$  で2時間攪拌した。その後、溶液の温度が $50^{\circ}\text{C}$  以下になったところで、放圧し、ろ過して沈殿物を除いた。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、生成する固体を集めた。これを $50^{\circ}\text{C}$  の真空乾燥機で20時間乾燥させた。下記にその構造を示した。

【0068】

【化11】



【0069】合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン (3) の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g (0.1mol) をアセトン80ml、プロピレンオキシド30g (0.34mol) に溶解させ、 $-15^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド19.5g (0.105mol) をアセトン80ml に溶解させた

%パラジウム-炭素を2g加えて、激しく攪拌させた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物を得た。これを下記に示す。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【0065】

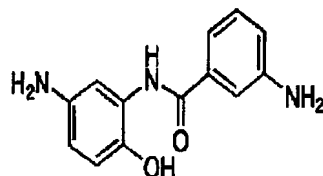
【化10】

溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、 $-15^{\circ}\text{C}$  で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0070】乾燥させた固体を25gと5%パラジウム-炭素2gを500mlのオートクレーブにメチルセロソルブ300mlとともに加えた。以下、合成例23と同様にして目的物の沈殿を得た。これを $50^{\circ}\text{C}$  の真空乾燥機で20時間乾燥させた。下記にその構造を示した。

【0071】

【化12】

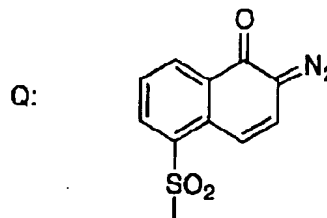
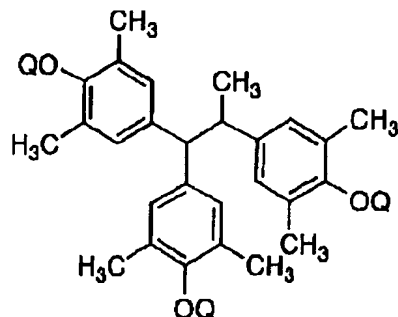


【0072】合成例5 ナフトキノンジアジド化合物の合成

乾燥窒素気流下、1,1,2-トリ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン20.2g (0.05mol) と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド40.3g (0.15mol) を1,4-ジオキサン400gに溶解させ、 $40^{\circ}\text{C}$  に加熱した。ここに、1,4-ジオキサン40gと混合させたトリエチルアミン15.2g (0.15mol) を系内の温度が $45^{\circ}\text{C}$  以上にならないように滴下した。滴下後 $40^{\circ}\text{C}$  で2時間攪拌した。副生したトリエチルアミンの塩酸塩を濾過し、ろ液を1%塩酸3lに投入した。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。水10lでこの沈殿を2回洗浄を繰り返し、 $50^{\circ}\text{C}$  の真空乾燥機で20時間乾燥させ、ナフトキノンジアジド化合物を得た。得られた化合物の構造を下記に示す。

【0073】

【化13】



#### 【0074】実施例1

乾燥窒素気流下、1 lの4つ口フラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル20.0 g (100 mmol)をNMP 350 gに溶解させた。ここに合成例1で合成した酸無水物71.4 g (100 mmol)をGBL 40 gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。さらにN, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール23.8 g (200 mmol)を加え、50℃で5時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー1 g中のカルボキシル基は0.07 mmol、イミド化率は10%であり、365 nmの吸光度は1 μmあたり0.083であった。

【0075】得られた溶液100 gにキノンジアジド化合物4NT-300 (2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシビンゾフェノン1 molに対して1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-フルホニルクロリド3 molを反応させて得られたエステル：東洋合成工業株式会社製) 5.5 gを加えて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0076】6インチシリコンウェハー上に、上記溶液をプリベーク後の膜厚が7 μmとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製SKW-636）を用いて、120℃で3分プリベークすることにより、感光性樹脂前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量を100 mJ/cm<sup>2</sup>から800 mJ/cm<sup>2</sup>まで50 mJ/cm<sup>2</sup>きざみでi線露光を行った。その後、NMD-3（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%水溶液：東京応化工業株式会社製）に100秒間浸漬し、さらに20秒間水洗することによってパターンを形成した。

【0077】表1に示したように、現像後の未露光部の膜厚は5.6 μmであり（残膜率80%）、現像による膜減りは1.4 μmであった。また、パターン形成に際しての最低光照射量は、300 mJ/cm<sup>2</sup>と小さく感度がよかった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、5 μmのラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0078】実施例2

乾燥窒素気流下、1 lの4つ口フラスコに合成例2で合

成したジアミン化合物24.2 g (40 mmol)をNMP 100 gに溶解させ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物11.8 g (40 mmol)を加えて80℃で3時間攪拌した。さらにN, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール8.8 g (60 mmol)を加え、80℃で2時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー1 g中のカルボキシル基は0.55 mmol、イミド化率は35%であり、365 nmの吸光度は1 μmあたり0.066であった。

【0079】このポリマー溶液100 gと実施例1で用いたキノンジアジド化合物4NT-300を3.5 gを混合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0080】評価は現像時間を50秒間とした他は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は5.8 μmであり（残膜率83%）、現像による膜減りは1.2 μmであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、250 mJ/cm<sup>2</sup>と高感度であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 μmのラインが良好に解像されていた。

#### 【0081】実施例3

実施例1においてジアミンの組成を2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHF）、18.3 g (50 mmol) 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル8.0 g (40 mmol)、1, 3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン2.5 g (10 mmol)にした他は同様にしてポリマーを重合した。このポリマー1 g中のカルボキシル基は0.35 mmol、イミド化率は14%であり、365 nmの吸光度は1 μmあたり0.045であった。このポリマー30 gをGBL 70 gに溶解し、実施例1で用いたキノンジアジド化合物4NT-300を6 g溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0082】評価は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は6.0 μmであり（残膜率86%）、現像による膜減りは1.0 μmであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、250 mJ/cm<sup>2</sup>と高感度であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 μmのラインとスペースが良好に解像されていた。

た。

#### 【0083】実施例4

実施例1と同様の組成でポリマーを重合した。その後、カリウム-*t*-ブトキシド22.4g(200mmol)を加えて2時間攪拌した後、ヨウ化エチル34.3g(220mmol)を滴下した。2時間後、ポリマー溶液を純水に投入しポリマーを析出、乾燥させた。このポリマー1g中のカルボキシル基は1.2mmol、イミド化率は20%であり、365nmの吸光度は1 $\mu$ mあたり0.088であった。このポリマー30gをGBL70gに溶解し、実施例1で用いたキノンジアジド化合物4NT-300を6g溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0084】評価は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は5.5 $\mu$ mであり(残膜率79%)、現像による膜べりは1.5 $\mu$ mであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、300mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 $\mu$ mのラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0085】実施例5

N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールのかわりにNメチル-2-ピロリドンジエチルアセタール29.45g(200mmol)を用いた他は、実施例1と同様の組成で50℃で5時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー1g中のカルボキシル基は0.28mmol、イミド化率は8%であり、365nmの吸光度は1 $\mu$ mあたり0.082であった。このポリマーを用いて実施例1と同様の感光性溶液を調整した。

【0086】評価は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は5.5 $\mu$ mであり(残膜率79%)、現像による膜べりは1.5 $\mu$ mであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、300mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、5 $\mu$ mのラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0087】実施例6

乾燥窒素気流下、1lの4つ口フラスコに合成例3で合成したヒドロキシル基含有ジアミン化合物(2)13.6g(36mmol)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.99g(4mmol)をNMP100gに溶解させ、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物12.4g(40mmol)を加えて80℃で3時間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール9.5g(80mmol)を加え、50℃で2時間攪拌し、その後酢酸5gを加えて残余したアセタール化合物を分解し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー溶液を水5lに投入して、ポリマーの

沈殿をろ過で集めた。このポリマーを80℃の真空乾燥機で20時間乾燥させた。このポリマー1g中のカルボキシル基は0.12mmol、イミド化率は12%であり、365nmの吸光度は1 $\mu$ mあたり0.066であった。

【0088】このポリマー溶液100gと合成例5で合成したナフトキノンジアジド化合物を2gを混合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0089】評価は現像時間を70秒間とした他は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は5.5 $\mu$ mであり(残膜率79%)、現像による膜べりは1.5 $\mu$ mであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、250mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 $\mu$ mのラインが良好に解像されていた。

#### 【0090】実施例7

乾燥窒素気流下、1lの4つ口フラスコに合成例4で合成したヒドロキシル基含有ジアミン化合物(3)8.75g(36mmol)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.99g(4mmol)をNMP100gに溶解させ、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物12.9g(40mmol)を加えて50℃で3時間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール10.7g(90mmol)を加え、50℃で2時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー1g中のカルボキシル基は0.08mmol、イミド化率は11%であり、365nmの吸光度は1 $\mu$ mあたり0.066であった。

【0091】このポリマー溶液100gと実施例1で用いたキノンジアジド化合物4NT-300を3.5g混合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0092】評価は現像時間を90秒間とした他は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は5.8 $\mu$ mであり(残膜率83%)、現像による膜べりは1.2 $\mu$ mであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、450mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 $\mu$ mのラインが良好に解像されていた。

#### 【0093】比較例1

N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールを添加しないこと以外は実施例1と同様にして感光性樹脂前駆体の溶液を得た。このポリマー1gのカルボキシル基は2.3mmol、イミド化率は7%であり、365nmの吸光度は1 $\mu$ mあたり0.083であった。評価は実施例1と同様に行ったが、膜はすべて溶解してしまった。

#### 【0094】比較例2

ピロメリット酸二無水物 50 g とエタノール 300 ml を 500 ml のフラスコに入れ、ピリジン 0.2 ml を加えて窒素雰囲気下 30℃ で 10 時間攪拌した。過剰のエタノールを減圧下で留去し、残留物を真空乾燥することによってピロメリット酸ジエチルエステルを得た。

【0095】得られたピロメリット酸ジエチルエステル 31.4 g (100 mmol)、塩化チオニル 100 ml をフラスコに入れ室温で 1 時間攪拌した後、3 時間還流した。アスピレーターによって過剰の塩化チオニルを除去し、塩化物を得た。

【0096】得られた塩化物をガンマブチロラクトン 60 g に溶解し、0℃ に保持した BAHF 36.62 g (100 mmol) とピリジン 50 ml を NMP 200 ml に溶解した溶液に滴下した。0℃ で 3 時間攪拌を続けた後、さらに 30℃ で 3 時間攪拌した。不溶物を濾過した後、濾液を 5 リットルの水に投入し、ポリマーを析出させた。このポリマー 1 g のカルボキシル基は 0 mmol、イミド化率は 4% であり、365 nm の吸光度は 1 μm あたり 0.072 であった。

【0097】また、このポリマーの残存塩素イオン濃度は 100 ppm と大きかった。残存ナトリウム、カリウム、鉄イオンについては全て 10 ppm 以下であった。

【0098】得られたポリアミド酸ジエチルエステル 20 g を NMP 60 g に溶解し、実施例 1 で用いたキノンジアジド化合物 4NT-300 を 5 g 溶解して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0099】評価は実施例 1 と同様に行ったが、5 分以上現像液に浸漬しても露光部が完全に溶解せず、1000 mJ/cm<sup>2</sup> 露光した部分の膜厚は 5.1 μm であり、未露光部の膜厚は 7 μm のままであった。

#### 【0100】比較例 3

重合およびエステル化反応を 180℃ でおこなったこと以外は実施例 1 と同様にして感光性樹脂前駆体の溶液を得た。このポリマー 1 g のカルボキシル基は 0.01 mmol、イミド化率は 65% であり、365 nm の吸光度は 1 μm あたり 0.153 であった。評価は実施例 1 と同様に行った。その結果、現像後の未露光部の膜厚は 5.5 μm であり、現像による膜べりは 1.5 μm であったが、パターン形成に際しての光照射量が、750 mJ/cm<sup>2</sup> 以上必要であった。

#### 【0101】実施例 8

乾燥窒素気流下、1 l の 4 つ口フラスコに 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 20.0 g (100 mmol) を GBL 350 g に溶解させた。ここに合成例 1 で合成した酸無水物 71.4 g (100 mmol) を GBL 40 g とともに加えて、20℃ で 1 時間反応させ、次いで 50℃ で 4 時間反応させた。さらに、20℃ まで冷却した後、tert-ブチルビニルエーテル 24.0 g (240 mmol) を加え、20℃ で 24 時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー

1 g 中のカルボキシル基は 0.18 mmol、イミド化率は 20% であり、365 nm の吸光度は 1 μm あたり 0.084 であった。

【0102】得られた溶液 100 g に実施例 1 で用いたキノンジアジド化合物 4NT-300 を 5.5 g 加えて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0103】評価は実施例 1 と同様に行ったところ、表 1 に示したように、現像後の未露光部の膜厚は 5.6 μm であり (残膜率 80%)、現像による膜減りは 1.4 μm であった。また、パターン形成に際しての最低光照射量は、350 mJ/cm<sup>2</sup> と小さく感度がよかった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 μm のラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0104】実施例 9

乾燥窒素気流下、1 l の 4 つ口フラスコに合成例 2 で合成したジアミン化合物 (1) 24.2 g (40 mmol) を NMP 100 g に溶解させ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 11.8 g (40 mmol) を加えて 80℃ で 3 時間攪拌した。さらにシクロヘキシルビニルエーテル 9.2 g (72 mmol) を加え、20℃ で 24 時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー 1 g のカルボキシル基は 0.4 mmol、イミド化率は 36% であり、365 nm の吸光度は 1 μm あたり 0.065 であった。さらにこのポリマーの残存ナトリウム、カリウム、鉄イオン濃度は 10 ppm 以下と良好な値であった。また、残存塩素濃度も 10 ppm 以下と良好な値であった。

【0105】このポリマー溶液 100 g と実施例 1 で用いたキノンジアジド化合物 4NT-300 を 3.5 g を混合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0106】評価は現像時間を 50 秒間とした他は実施例 1 と同様に行った。その結果、現像後の未露光部の膜厚は 5.7 μm であり (残膜率 81%)、現像による膜べりは 1.3 μm であった。また、パターン形成に際しての光照射量は、400 mJ/cm<sup>2</sup> であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10 μm のラインが良好に解像されていた。

#### 【0107】実施例 10

実施例 8 においてジアミンの組成を BAHF 18.3 g (50 mmol)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 8.0 g (40 mmol)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 2.5 g (10 mmol) にした他は同様にしてポリマーを重合した。このポリマー 1 g のカルボキシル基は 0.21 mmol、イミド化率は 20% であり、365 nm の吸光度は 1 μm あたり 0.056 であった。このポリマー 30 g を GBL 70 g に溶解し、実施例 1 で用いたキノンジアジド化合物 4NT-300 を 6 g 溶解させて感光性樹脂

脂組成物の溶液を得た。

【0108】評価は実施例1と同様に行った。その結果、現像後の未露光部の膜厚は $6.0\mu\text{m}$ であり（残膜率86%）、現像による膜べりは $1.0\mu\text{m}$ であった。また、パターン形成に際しての光照射量は、 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、 $10\mu\text{m}$ のラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0109】実施例11

実施例8と同様の組成でポリマーを重合した。その後、 $20^\circ\text{C}$ まで冷却した後、tert-ブチルビニルエーテル $24.0\text{g}$ （ $240\text{mmol}$ ）を加え、リン酸 $0.72\text{g}$ （ $5.52\text{mmol}$ ）を滴下した。 $20^\circ\text{C}$ で24時間攪拌した後、ポリマー溶液を純水に投入しポリマーを析出、乾燥させた。このポリマー $1\text{g}$ のカルボキシル基は $0.08\text{mmol}$ 、イミド化率は10%であり、 $365\text{nm}$ の吸光度は $1\mu\text{m}$ あたり $0.042$ であった。このポリマー $30\text{g}$ をGBL $70\text{g}$ に溶解し、実施例1で用いたキノンジアド化合物4NT-300を $6\text{g}$ 溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0110】評価は実施例1と同様に行った。その結果、現像後の未露光部の膜厚は $6.4\mu\text{m}$ であり（残膜率91%）、現像による膜べりは $0.6\mu\text{m}$ であった。また、パターン形成に際しての光照射量は、 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ と高感度であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、 $5\mu\text{m}$ のラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0111】実施例12

実施例8と同様の組成でポリマーを重合した。その後、イソプロピルビニルエーテル $20.9\text{g}$ （ $240\text{mmol}$ ）を加え、リン酸 $0.72\text{g}$ （ $5.52\text{mmol}$ ）を滴下した。 $25^\circ\text{C}$ で20時間攪拌して、部分エステル化したポリマー溶液を得た。このポリマー $1\text{g}$ のカルボキシル基は $0.12\text{mmol}$ 、イミド化率は12%であり、 $365\text{nm}$ の吸光度は $1\mu\text{m}$ あたり $0.083$ であった。このポリマー $30\text{g}$ をGBLに溶解し、実施例1で用いたキノンジアド化合物4NT-300を $6\text{g}$ 溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0112】評価は実施例1と同様に行った。その結果、現像後の未露光部の膜厚は $5.7\mu\text{m}$ であり（残膜率81%）、現像による膜べりは $1.3\mu\text{m}$ であった。また、パターン形成に際しての光照射量は、 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、 $5\mu\text{m}$ のラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0113】実施例13

合成例3で合成したヒドロキシル基含有ジアミン（2） $18.9\text{g}$ （ $0.05\text{mol}$ ）、BAHF $16.5\text{g}$ （ $0.045\text{mol}$ ）、1,3-ビス（3-アミノプロ

ピル）テトラメチルジシロキサン $1.24\text{g}$ （ $0.005\text{mol}$ ）をNMP $250\text{g}$ に溶解させ、 $30^\circ\text{C}$ にした。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 $31.0\text{g}$ （ $0.1\text{mol}$ ）をNMP $50\text{g}$ とともに加え、 $30^\circ\text{C}$ で1時間、その後 $50^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した。この後溶液温度を $50^\circ\text{C}$ に保ちN,N'-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール $23.8\text{g}$ （ $0.2\text{mol}$ ）をNMP $80\text{g}$ で希釈した溶液を加え、 $50^\circ\text{C}$ で2時間攪拌を続けた。その後、溶液の温度を $30^\circ\text{C}$ にして酢酸 $60\text{g}$ （ $1\text{mol}$ ）をNMP $80\text{g}$ とともに加え、 $30^\circ\text{C}$ で1時間攪拌し、過剰のアセタール化合物を分解させた。反応終了後、ポリマー溶液を水 $10\text{l}$ に投入し、ポリマーの沈殿を得た。これをろ過で集め、 $80^\circ\text{C}$ の通風オープンで24時間乾燥した。このポリマーの残存ナトリウム、カリウム、鉄イオン濃度は $10\text{ppm}$ 以下と良好な値であった。また、残存塩素濃度も $10\text{ppm}$ 以下と良好な値であった。

【0114】このポリマー $1\text{g}$ 中のカルボキシル基は $0.43\text{mmol}$ 、イミド化率は11%であり、 $365\text{nm}$ の吸光度は $1\mu\text{m}$ あたり $0.075$ であった。このポリマー $10\text{g}$ をNMP $70\text{g}$ に溶解し、没食子酸メチル $1\text{mol}$ に5-ナフトキノンジアドスルホン酸クロリド $3\text{mol}$ を反応させた感光剤（MG-300 東洋合成製） $2\text{g}$ を溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0115】評価は現像時間を70秒とした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は $5.8\mu\text{m}$ であり（残膜率83%）、現像による膜べりは $1.2\mu\text{m}$ であった。また、パターン形成に際しての光照射量は、 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、 $10\mu\text{m}$ のラインとスペースが良好に解像されていた。

#### 【0116】実施例14

合成例4で合成したヒドロキシル基含有ジアミン（3） $12.2\text{g}$ （ $0.05\text{mol}$ ）、BAHF $16.5\text{g}$ （ $0.045\text{mol}$ ）、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン $1.24\text{g}$ （ $0.005\text{mol}$ ）をNMP $180\text{g}$ に溶解させ、 $30^\circ\text{C}$ にした。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 $31.0\text{g}$ （ $0.1\text{mol}$ ）をNMP $50\text{g}$ とともに加え、 $30^\circ\text{C}$ で1時間、その後 $50^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した。この後溶液温度を $50^\circ\text{C}$ に保ちジメチルホルムアミドジメチルアセタール $23.8\text{g}$ （ $0.2\text{mol}$ ）をNMP $80\text{g}$ で希釈した溶液を加え、 $50^\circ\text{C}$ で2時間攪拌を続けた。その後、溶液の温度を $30^\circ\text{C}$ に低下させ、酢酸 $24\text{g}$ （ $0.4\text{mol}$ ）をNMP $30\text{g}$ とともに加え、 $30^\circ\text{C}$ で1時間攪拌し、過剰のアセタール化合物を分解させた。反応終了後、ポリマー溶液を水 $10\text{l}$ に投入し、ポリマーの沈殿を得た。こ

れをろ過で集め、80℃の通風オーブンで24時間乾燥した。このポリマーの残存ナトリウム、カリウム、鉄イオン濃度は10ppm以下と良好な値であった。また、残存塩素濃度も10ppm以下と良好な値であった。

【0117】このポリマー1g中のカルボキシル基は0.44mmol、イミド化率は11%であり、365nmの吸光度は1μmあたり0.055であった。このポリマー30gをNMP70gに溶解し、実施例13で用いたMG-300の6gを溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0118】評価は現像時間を60秒とした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。その結果、現像後の未露光部の膜厚は6.0μmであり(残膜率86%)、現像による膜べりは1.0μmであった。また、パターン形成に際しての光照射量は、350mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、10μmのラインとスペースが良好に解像されていた。

【0119】実施例15~17  
合成例2で合成したヒドロキシル基含有ジアミン(1) 57.4g(0.095mol)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24g(0.05mol)をNMP180gに溶解させ、30℃にした。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物31.0g(0.1mol)をNMP30gとともに加え、30℃で1時間、その後50℃で2時間攪拌した。この後溶液温度を50℃に保ちN,N'-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールを、実施例15:20.2g(0.17mol)、実施例16:22.6g(0.19mol)、実施例17:25.0g(0.21mol)の所定の量をNMP

100gとともに加えた。この後、50℃で2時間攪拌を続けた。この後溶液の温度を30℃とし、酢酸24g(0.4mol)を加え、30℃で1時間攪拌して過剰のアセタール化合物を分解した。反応終了後、ポリマー溶液を水10lに投入し、ポリマーの沈殿を得た。これをろ過で集め、80℃の通風オーブンで24時間乾燥した。いずれのポリマーの残存ナトリウム、カリウム、鉄イオン濃度は10ppm以下と良好な値であった。また、残存塩素濃度も10ppm以下と良好な値であった。

【0120】実施例15ではポリマー1g中のカルボキシル基は0.6mmol、イミド化率は9%、365nmの吸光度は1μmあたり0.044、実施例16ではポリマー1g中のカルボキシル基は0.47mmol、イミド化率は9%、365nmの吸光度は1μmあたり0.044、実施例17ではポリマー1g中のカルボキシル基は0.41mmol、イミド化率は11%、365nmの吸光度は1μmあたり0.045であった。これらのポリマー30gをそれぞれGBL35g、NMP35gに溶解し、合成例5で合成したナフトキノンジアジド化合物6gを溶解させてそれぞれ感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0121】評価は現像時間を50秒(実施例15)、70秒(実施例16)、90秒(実施例17)とした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。さらに、電子顕微鏡によってパターン断面を観察したところ、いずれも5μmのラインとスペースが良好に解像されていた。

【0122】

【表1】

表 1

	ポリマー1g中の カルボキシル基 (mmol)	イミド化率 (%)	吸光度	残膜率 (%)	最低照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)
実施例 1	0.07	10	0.083	80	300	5
実施例 2	0.55	35	0.066	83	250	10
実施例 3	0.35	14	0.045	86	250	10
実施例 4	1.2	20	0.088	79	300	10
実施例 5	0.28	8	0.082	79	300	5
実施例 6	0.12	12	0.066	79	250	10
実施例 7	0.08	11	0.066	83	450	10
実施例 8	0.18	20	0.084	80	350	10
実施例 9	0.4	36	0.065	81	400	10
実施例 10	0.21	20	0.056	86	350	10
実施例 11	0.08	10	0.042	91	250	5
実施例 12	0.12	12	0.083	81	300	5
実施例 13	0.43	11	0.075	83	350	10
実施例 14	0.44	11	0.055	86	350	10
実施例 15	0.6	9	0.044	86	250	5
実施例 16	0.47	9	0.044	86	250	5
実施例 17	0.41	11	0.045	90	300	5

[0123]

[表2]



表 2

	ポリマ-1g中の カルボキシル基 (mmol)	イミド化率 (%)	吸光度	残膜率 (%)	最低照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
比較例 1	2.3	7	0.083	全溶解	—	—
比較例 2	0	4	0.072	不溶	—	—
比較例 3	0.01	65	0.153	79	750	10

【0124】

【発明の効果】本発明によれば、短時間でのアルカリ現像が可能であり、かつ透明性が高く、高感度の感光性樹脂組成物を得ることができるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト' (参考)

(72)発明者 奥田 良治

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内